

# TONER COMPOSITION FOR ELECTROPHOTOGRAPH

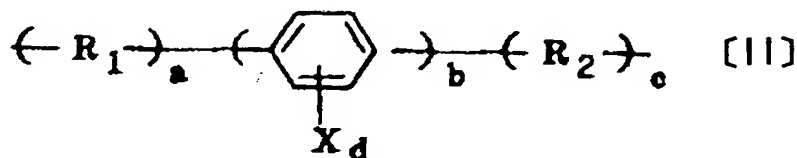
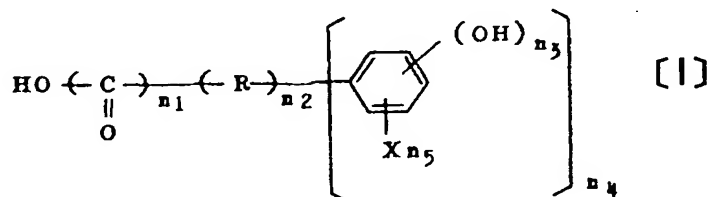
Patent number: JP56001952  
 Publication date: 1981-01-10  
 Inventor: YASUDA SHINICHIROU  
 Applicant: KAO CORP  
 Classification:  
 - international: C08G63/12; C08G63/52; C08L67/00; G03G9/08  
 - european:  
 Application number: JP19790078340 19790621  
 Priority number(s): JP19790078340 19790621

Report a data error here

## Abstract of JP56001952

**PURPOSE:** To lower the blockability of the resulting title composition by adding a coloring agent and polyester resin obtd. by reacting dicarboxylic acids, carboxylic acid- contg. aromatic carboxylic acid and polyols. **CONSTITUTION:** This electrophotographic toner composition consists of a coloring agent 1-20pts.wt. and polyester resin 80-99pts.wt. The resin is obtd. by reacting dicarboxylic acids, a compound represented by formula I [where each of  $n_1$  and  $n_2$  is 0 or 1,  $n_1+n_2 \geq 1$ , each of  $n_3$  and  $n_4$  is 1, 2 or 3,  $n_5$  is 0, 1, 2, 3 or 4, R is a group represented by formula II, R<sub>1</sub> is 1-6C alkylidene or 1-3C alkylene oxide, R<sub>2</sub> is 1-6C alkylidene, O, S, -C(O)-, -S(O)- or -S(O<sub>2</sub>)-, X is halogen or 1-4C alkyl, each of a, b and c is 0 or 1, and d is 0, 1, 2, 3 or 4] and polyols.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—1952

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
G 03 G 9/08  
C 08 G 63/12  
63/52  
C 08 L 67/00

識別記号

庁内整理番号  
6715—2H  
6505—4 J  
6505—4 J  
6505—4 J

⑬ 公開 昭和56年(1981)1月10日

発明の数 1.  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 電子写真用トナー組成物

和歌山市弘西674—16

⑮ 特 願 昭54—78340  
⑯ 出 願 昭54(1979)6月21日  
⑰ 発 明 者 安田晋一郎

⑮ 出 願 人 花王石鹼株式会社  
東京都中央区日本橋茅場町1丁  
目1番地  
⑰ 代 理 人 弁理士 古谷馨

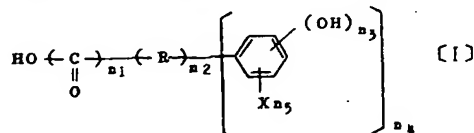
明 細 書

1. 発明の名称

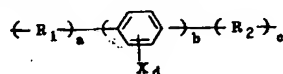
電子写真用トナー組成物

2. 特許請求の範囲

1. 着色剤 1～20 重量部とポリエステル樹脂 80～99 重量部とより成り、該ポリエステル樹脂がジカルボン酸類と次の一般式 [I]



[式中、 $n_1$  及び  $n_2$  はそれぞれ 0 又は 1 で且  $n_1$  と  $n_2$  との和は少なくとも 1 であり、 $n_3$  及び  $n_4$  はそれぞれ 1～3 の整数、 $n_5$  は 0～4 の整数であり、R は式

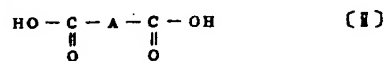


で表わされる基であり、基中  $\text{R}_1$  は炭素数 1～6 のアルキリデン基又は炭素数 1～5 のアルキレンオキシド基、 $\text{R}_2$  は炭素数 1～6 のアルキリデン基、酸

素原子、硫黄原子、 $-\text{C}-$ 、 $-\text{S}-$  または  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$  であり、X はハロゲン原子又は炭素

数 1～4 のアルキル基であり、a、b 及び c はいずれも 0 又は 1 であり、d は 0～4 の整数である] で表わされる化合物とポリオール類とを反応させて得られる樹脂であることを特徴とする、電子写真用トナー組成物。

2. 着色剤が顔料または染料であり、ジカルボン酸類が次の一般式 [II]



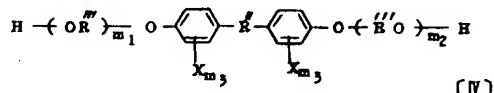
[式 [II] 中、A は  $-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、フェニレン基又はシクロヘキシレン基の何れかであり、n は 1～4 の整数である) で表わされるジカルボン酸またはその無水物である特許請求の範囲第 1 項記載の電子写真用トナー組成物。

3. 一般式 [I] で表わされる化合物と併用されるポリオール類が、(a) 次の一般式 [III] で表わ

されるジオール又は／及び(b)次の一般式〔Ⅱ〕で表わされるエーテル化されたジフェノール又は／及び(a)ヒドロキシル基を3～6個と炭素原子を3～6個有するポリヒドロキシアルカンである特許請求の範囲第1項記載の電子写真用トナー組成物。



(式〔Ⅱ〕中、Rは炭素数1～20を有するアルキレン基、mは1～5の整数である。)



(式〔Ⅳ〕中、Rは炭素数1～4のアルキリデン基、炭素原子、硫黄原子、 $-\text{C}-$ 、 $-\text{S}-$ または $-\text{S}-$ であり、 $\text{X}_{m_3}$ は炭素数2～4のアルキレン基またはスチレン残基であり、 $m_1$ 及び $m_2$ はその各々が少なくとも1であり、その和が約5以下の数であり、 $m_3$ は0～4の整数、Xはハロゲン原子又は炭素数1～4のアルキ

ル基である。)

4. 一般式〔Ⅰ〕で表わされる化合物がジフェノール酸、p-ヒドロキシ安息香酸、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシフェニル酢酸、p-ヒドロキシベンジルアルコール、フェノールフタリン、オキシプロピレン-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、オキシエチレン-p,p'-ビスフェノール、オキシプロピレン-ビス(4-ヒドロキシフェニル)チオエーテル及びオキシブチレン-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトンからなる群より選ばれた化合物である特許請求の範囲第1項記載の電子写真用トナー組成物。

5. 着色剤が、カーボンブラックである特許請求の範囲第1項記載の電子写真用トナー組成物。

#### 8. 発明の詳細な説明

本発明は直接又は間接電子写真現像法において摩擦帯電中もしくは貯蔵中にケーキングまた

- 5 -

はブロッキング等の生じる事の少ない電子写真用トナー組成物に関するものである。

周知の如く、セログラフイーは静電気を応用した電子写真方式であり、商業的に広く用いられているのはガラスビーズをキャリアーとして用いるカスケード法、鉄粉をキャリアーとする磁気ブラシ法、空気中にトナーを微分散させるクラウド法などがある。いずれの方法も摩擦によつてトナー粒子を帯電させ静電帯像の上に電気的引力によつて付着せしめるものである。

トナーは、着色された粉末樹脂であり、カスケード法、磁気ブラシ法、クラウド現像法等の方法で摩擦した時、正又は負に100%帯電するがその際に熱、水分等の影響によりトナーがブロッキングを生じたり、又はトナー貯蔵中にケーキングを起してトナーとしての性能を発揮できなくなるものであつてはならない。然るに、従来使用されている各種樹脂のうちポリエステル樹脂は、摩擦帯電中あるいは貯蔵中にブロッキング、ケーキングを生じ易く、使用上支障と

なることが多かつた。

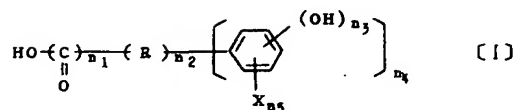
静電帯像を紙に転写後トナーを定着する際の温度には上限があり、その温度が高過ぎるとエネルギー浪費は勿論のこと、紙の変質、こげ等を生ずる。一方、トナー用ポリエステル樹脂も適度な軟化点を有するものを使用する必要がある。ポリエステル樹脂使用時に見受けられるブロッキングまたはケーキングの現象は使用樹脂の融点が高い為に生じる。軟化点を上げると、若干、融点は上がるが、軟化点の可成り高い樹脂を得ようとすれば製造上グル化の危険性が伴う。

本発明で用いるトナー用のポリエステル樹脂は、軟化点を上げること無くしかも融点が従来のポリエステル樹脂のそれよりも高くなる様に工夫し製造された特殊なポリエステル樹脂であり、着色剤である各種の顔料又は染料と組み合わせることにより叙上の欠点を有しない改良されたトナーを与える。

即ち本発明は着色剤1～20重量部とポリエ

- 6 -

ステル樹脂80~99重量部とより成り、該ポリエステル樹脂がジカルボン酸類と次の一般式〔I〕



〔式中、 $n_1$  及び  $n_2$  はそれぞれ0又は1であり、 $n_3$  及び  $n_4$  はそれぞれ1~5の整数、 $n_5$  は0~4の整数であり、Rは式 $\text{-(R}_1\text{)}_a\text{-(C}_6\text{H}_3\text{X}_d\text{)}_b\text{-(R}_2\text{)}_c$ で表わされる基であり、基中  $\text{R}_1$  は炭素数1~6のアルキリデン基又は炭素数1~5のアルキレンオキシド基、 $\text{R}_2$  は炭素数1~6のアルキリデン基、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{C}-$ 、 $-\text{S}-$  または  $-\text{O}-\text{S}-\text{O}$  であり、Xはハロゲン原子又は炭素数1~4のアルキル基であり、a、b及びcはいずれも0又は1であり、dは0~4の整数である〕で表わされる化合物とポリオール類とを反応させて得られる樹脂であることを特徴とする

- 7 -

〔式〔I〕中、Aは $-(\text{CH}_2)_n$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、フェニレン基又はシクロヘキシレン基の何れかであり、nは1~4の整数である〕で表わされるジカルボン酸またはその無水物が挙げられ、例えばフマル酸、マレイン酸、コハク酸、マロン酸、シクロヘキサジカルボン酸、グルタル酸、アジピン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、無水マレイン酸、無水フタル酸などが例示される。

本発明で用いられるポリエステル樹脂の製造原料である前記一般式〔I〕で表わされる化合物以外のポリオール類としては、(a)次の一般式〔II〕で表わされるジオール又は/及び(b)次の一般式〔IV〕で表わされるエーテル化されたジフェノール又は/及び(c)ヒドロキシ基を3~6個と炭素原子を3~6個有するポリヒドロキシアルカンなどが挙げられる。



〔式〔II〕中、 $\text{R}^1$ は炭素数1~20を有するアルキレン基、mは1~5の整数である。〕

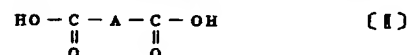
- 9 -

電子写真用トナー組成物に関するものである。

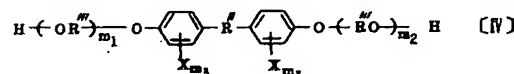
本発明で用いるポリエステル樹脂の製造原料である上記一般式〔I〕で表わされる化合物の具体例としては、ジフェノール酸、p-ヒドロキシ安息香酸、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシフェニル酢酸、p-ヒドロキシベンジルアルコール、フェノールフタリン、オキシプロピレン-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、オキシエチレン-p,p'-ビスフェノール、オキシプロピレン-ビス(4-ヒドロキシフェニル)チムエーテル及びオキシプロピレン-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトンなどが挙げられる。

上記一般式〔I〕で表わされる化合物は、ポリオール成分中に0.05~10モル%の割合で用いられることが望ましい。

本発明に用いるポリエステル樹脂の製造原料であるジカルボン酸類としては、次の一般式〔II〕



- 8 -



〔式〔IV〕中、 $\text{R}^m$ は炭素数1~4のアルキリデン基、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{C}-$ 、 $-\text{S}-$  または  $-\text{O}-\text{S}-\text{O}$  であり、 $\text{R}$ は炭素数2~4のアルキレン基またはステレン残基であり、 $m_1$  及び  $m_2$  はその各々が少なくとも1であり、その和が約3以下の数であり、 $m_3$  は0~4の整数、Xはハロゲン原子又は炭素数1~4のアルキル基である。〕

上記一般式〔II〕で表わされる化合物の具体例はエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,3-ジヒドロキシブタン、1,4-ジヒドロキシペンタン、水添ビスフェノールA等であり、就中、好ましいものはエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、水添ビスフェノールAである。

また、上記一般式〔IV〕で表わされるエーテル

- 10 -

化されたジフェノールの具体例としてはエーテル化されたジフェノール中  $m_1$  と  $m_2$  の和が多くても3であるものが好ましく、この例としてはポリオキシエチレン(3)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシステレン(3)-ビス(2, 6-ジブロム-4-ヒドロキシフェニル)メタン、ポリオキシブチレン(2.5)-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、ポリオキシエチレン(3)-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ポリオキシステレン(2.8)-ビス(2, 6-ジブロム-4-ヒドロキシフェニル)チオエーテル、ポリオキシプロピレン(2.2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.5)-ビス(2, 6-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ポリオキシプロピレン(3)-2, 2-ビス(2, 6-ジフルオロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン及びポリオキシプロピレン(2.2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-2, 6-ジクロロフェニル)プロパンなど

- 11 -

テル樹脂製造に於て用いられる触媒又は促進剤を反応速度を早める為に用いる事ができる。又不飽和ジカルボン酸を用いる場合は少量の重合禁止剤例えばハイドロキノン、ピロガロール等を加える事が望ましい。エステル化触媒等はポリエステル生成物の汚染を最少限にする為過剰に添加せずに反応させる事が望ましい。反応は大気圧下で行なうが重合反応の進行過程に於て反応を早める為減圧にしておこなう事もできる。ジカルボン酸類とポリオール類との反応割合はポリオール類のヒドロキシル数とジカルボン酸類のカルボキシル数との比が0.8~1.3、好ましくは0.9~1.2となるような割合である。

本発明のトナー組成物は着色剤1~20重量部と上記の特定のポリエステル樹脂80~99重量部とから成つて居ればよいが、必要ならば少量の荷電制御剤、可塑剤、充填剤、従来公知のトナー用樹脂等を含むことができる。

着色剤としては顔料または染料の単独またはこれらを組合せたものを使用すればよく、例え

どが挙げられる。

又、ヒドロキシル基を3~6個と炭素原子を3~6個有するポリヒドロキシアルカンとしてはグリセリン、トリメチロールプロパン、ソルビット、ペンタエリトリット、キシリット、1, 2, 3-ブタントリオール及び1, 2, 5, 6-ヘキサントテトラオールなどが例示される。その他、ポリヒドロキシアルカンのヒドロキシル基1つ当たり約5モルまでのオキシエチレン又はオキシプロピレンを含む上記ポリヒドロキシアルカンのポリオキシエチレン誘導体及びポリオキシプロピレン誘導体好ましくはヒドロキシル基1つ当たり約1モルのオキシエチレン及びオキシプロピレンを含む誘導体もポリオール類として使用することができる。

本発明で用いるポリエステル樹脂の製造において、ジカルボン酸類と、前記一般式〔I〕で表わされる特定の化合物及びその他のポリオール類との反応は不活性雰囲気中で約200℃で行なうことが好ましい。その際、一般のポリエ

- 12 -

ばカーボンブラック、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、ローズベンガル、ベンジジンイエローなどが挙げられる。

着色剤はトナー組成物の1~20重量%、好ましくは3~10重量%の範囲で用いられる。

本発明のトナー組成物は従来から行なわれている公知の液体噴霧法又は粉砕法のいずれかによつて製造する事ができる。液体噴霧法の場合はポリエステル樹脂と着色剤の混合物を四塩化炭素の様な溶剤に溶解し生成した液を噴霧乾燥し微粒子化したものを電気塵により回収する方法によつて作られ、粉砕法の場合は熱ロール等によりポリエステル樹脂と着色剤を均一に熔融混合し、この混合物をジェット粉砕機等によつて微粉砕し5~20 $\mu$ の粉末にする方法によつて作られる。

以下、本発明の電子写真用トナー組成物に使用する樹脂の製造例、本発明のトナー組成物の実施例等を示し、更に説明する。尚、例中において、ケーキング、ブロッキングの状態は以下

- 14 -

- 13 -

に示す操作により評価した。

即ち、一定の粒度の粉体100gを50℃～40℃、50～100%相対湿度中で、(必要であれば約1kg荷重の重しを置き1週間放置後、この粉体を1mの高さより40メッシュの篩の上に落下させ、篩の上に残った固体の重量を測定し、これをケーキング指数とする。

軟化点はJIS K-2531に従った環球法によって測定し、融点はD. S. C (Differential Scanning Calorimeter) によって測定した。

#### 製造例1

フマル酸250.7グラム(1.987モル)、ポリオキシプロピレン(2.2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン651.2グラム(1.85モル)、オキシプロピレン-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン16.3グラム(0.057モル)及びハイドロキノン0.45グラムを温度計、攪拌棒、流下式コンデンサー付き脱水管、窒素導入管を備えつけた1リットル4つ口丸底フラスコに入れ、フラスコを電熱

- 15 -

を温度計、攪拌棒、流下式コンデンサー付き脱水管、窒素導入管を備えつけた1リットル4つ口丸底フラスコに入れ、フラスコを電熱マントル中に支持した。窒素導入管を通じ窒素ガスを流し反応容器中を不活性化し、次いで電熱マントルを作動し原料を熔融した。窒素ガスを流量計(草野科学器機製作所製KG-2型)の目盛りで5～10(100～150ml/分)流しつつ温度を210℃に保ち5時間反応後徐々に減圧にし約100mmHgで100分間反応せしめ軟化点が9.9℃になった時反応を終了した。このポリエステル樹脂の酸価は20mgKOH/g、融点は61.5℃であつた。VPO法で測定した分子量は2130であつた。

#### 実施例1

製造例1により得られたポリエステル樹脂90重量部にカーボンブラック10重量部を配合し、熱ロール中で熔融混練し冷却粉碎後、150メッシュ篩を通過し200メッシュ篩を通過しない粉体を常温で2日間乾燥後、40gを50ml

- 17 -

マントル中に支持した。窒素導入管を通じ窒素ガスを流し反応容器中を不活性化し、次いで電熱マントルを作動し原料を熔融した。

窒素ガスを流動計(草野科学器機製作所製KG-2型)の目盛りで5～10(100～150ml/分)流しつつ温度を210℃に保ち7時間反応後、7.5グラム(0.08モル)のグリセリンを添加し約2時間反応させた。その後徐々に減圧にし、100mmHg減圧下にて反応せしめ軟化点が107℃になった時反応を終了した。このポリエステル樹脂の酸価は24mgKOH/g、融点は61.5℃であつた。VPO(Vapor Pressure Osmometer)法で測定した分子量は2650であつた。

#### 製造例2

フマル酸175グラム(1.507モル)、ポリオキシプロピレン(2.2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン528グラム(1.50モル)、フェノールフタリン24グラム(0.075モル)及びハイドロキノン0.3グラム

- 16 -

のビーカーに入れ、40℃、100%相対湿度雰囲気中に2日間放置後、ケーキングインデックスを測定すると5であつた(5重量%がケーキングしていた)。

更に920gの荷重をかけ1週間放置した場合のケーキングインデックスは10であつた。又この樹脂90重量部とカーボンブラック10重量部を熱ロール中で熔融混練し冷却粉碎後、ジェット粉碎機によつて微粉碎し5～20μmのトナーを製造した。このトナーを用いるとカスケード法及び磁気ブラシ法のいずれの現像方法によつても食の静電潜像の可視化に於てかぶり尾引きのない鮮明な画像が得られた。

#### 実施例2

製造例2により得られたポリエステル樹脂90重量部とカーボンブラック10重量部を熱ロール中で熔融混練し冷却粉碎後、150メッシュ篩を通過し200メッシュ篩を通過しない粉体を常温で2日間乾燥後、40gを50mlビーカーに入れ40℃、100%相対湿度雰囲気中に

- 18 -

2日間放置後ケーキングインデックスを測定すると30であつた(30重量%がケーキングしていた)。又この樹脂90重量部とカーボンブラック10重量部を熔融混練後冷却粉碎した後更にジェット粉碎機によつて微粉碎し5~20 $\mu$ のトナーを製造した。このトナーを用いると、カスケード法及び磁気ブラン法のいずれの現像方法によつても負の静電帯像の可視化に於てかぶり尾引きのない鮮明な画像が得られた。

#### 比較例1

フマル酸209グラム(1.8モル)、ポリオキシプロピレン(2.2)-2、2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン616グラム(1.75モル)及びハイドロキノン0.33グラムを製造例1と同様の装置を用い、210℃にて5時間反応後、減圧下で110分反応せしめ軟化点99℃になつた時反応を終了した。

この樹脂の酸価は21 $\equiv$ KOH/g、融点は58℃しかなかった。VPO法で測定した分子量は2450であつた。

- 19 -

メッシュを通過しない粉体を実施例1と同じ方法にてケーキングインデックスを測定すると38であつた(38重量%の粉体がケーキングしていた)。

更に920gの荷重をかけ1週間放置した場合のケーキングインデックスは45であつた。

特許出願人 花王石鹸株式会社  
代理人 古 谷 昭

この樹脂90重量部にカーボンブラック10重量部を配合し、熱ロール中で熔融混練し冷却粉碎後150メッシュを通過し200メッシュを通過しない粉体を実施例1と同じ方法にてケーキングインデックスを測定すると75であつた(75重量%がケーキングしていた)。比較例2

フマル酸250.7グラム(1.987モル)、ポリオキシプロピレン(2.2)-2、2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン678.5グラム(1.928モル)及びハイドロキノン0.45グラムを製造例1と同様の装置を用い7時間反応せしめ、グリセリン7.5グラム(0.08モル)を添加し約2時間反応後軟化点が107℃になつた時反応を終了した。この樹脂の酸価は24 $\equiv$ KOH/g、融点は57℃しかなかった。

VPO法で測定した分子量は3000であつた。

この樹脂90重量部にカーボンブラック10重量部を配合し、熱ロール中で熔融混練し冷却粉碎後150メッシュを通過し200メッシュ

- 20 -